

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-125907

(43)Date of publication of application : 11.05.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/004

G03F 7/004

G03F 7/038

H01L 21/027

(21)Application number : 10-229160

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 13.08.1998

(72)Inventor : KOBAYASHI HIDEKAZU  
SHIMIZU MAKOTO  
TANABE TAKAYOSHI  
IWANAGA SHINICHIRO

(30)Priority

Priority number : 09235495

Priority date : 18.08.1997

Priority country : JP

## (54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain positive type and negative type radiation sensitive resin compsns. excellent in resolution and pattern shape and not causing a nano-edge roughenese or film surface roughening.

SOLUTION: The positive type radiation sensitive resin compsn. contains an acid-dissociable group-contg. resin or an alkali-soluble resin and an alkali solubility controlling agent and a radiation sensitive acid generating agent comprising a compd. when generates a carboxylic acid having  $\geq 150^{\circ}$  C b.p. when irradiated and a compd. which generates an acid other than the carboxylic acid when being irradiated. The negative type radiation sensitive resin compsn. contains an alkali-soluble resin, a crosslinking agent and the above radiation sensitive acid generating agent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-125907

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月11日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039 6 0 1
7/004	5 0 1	7/004 5 0 1
	5 0 3	5 0 3 A
7/038	6 0 1	7/038 6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 25 頁)		

(21) 出願番号 特願平10-229160

(22) 出願日 平成10年(1998) 8月13日

(31) 優先権主張番号 特願平9-235495

(32) 優先日 平 9 (1997) 8月18日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地 2丁目11番24号

(72) 発明者 小林 英一

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 志水 誠

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 田辺 隆喜

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 解像度およびパターン形状に優れるとともに、特に「ナノエッジラフネス」あるいは「膜面荒れ」を生じることがないポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポジ型感放射線性樹脂組成物は、(A) (イ) 酸解離性基含有樹脂、または(ロ) アルカリ可溶性樹脂およびアルカリ溶解性制御剤、および (B) 「放射線の照射により、沸点が150℃以上のカルボン酸を発生する化合物」と、「放射線の照射により、カルボン酸以外の酸を発生する化合物」との組み合わせからなる感放射線性酸発生剤を含有する。ネガ型感放射線性樹脂組成物は、(C) アルカリ可溶性樹脂、(D) 架橋剤および前記 (B) 成分を含有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、または(ロ) アルカリ可溶性樹脂およびアルカリ溶解性制御剤、および(B) 2種以上の化合物からなる感放射線性酸発生剤を含有し、前記(B) 成分を構成する化合物の少なくとも1種が「放射線の照射により、常圧における沸点が150℃以上のカルボン酸を発生する化合物」からなり、かつ前記(B) 成分を構成する化合物の少なくとも1種が「放射線の照射により、カルボン酸以外の酸を発生する化合物」からなることを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】 (C) アルカリ可溶性樹脂、(D) 酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物、および(B) 2種以上の化合物からなる感放射線性酸発生剤を含有し、前記(B) 成分を構成する化合物の少なくとも1種が「放射線の照射により、常圧における沸点が150℃以上のカルボン酸を発生する化合物」からなり、かつ前記(B) 成分を構成する化合物の少なくとも1種が「放射線の照射によりカルボン酸以外の酸を発生する化合物」からなることを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物と放射線の照射により他の酸を発生する化合物との組み合わせからなる感放射線性酸発生剤を含有し、各種放射線を使用する微細加工に好適なレジストとして有用なポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るために、リソグラフィーにおけるデザインルールの微細化が急速に進行しており、近年では、線幅0.5μm以下の高精度の微細加工を安定して行なうことができるリソグラフィープロセスの開発が強く推し進められている。そのため、微細加工に用いられるレジストについても、線幅0.5μm以下のレジストパターンを精度よく形成しうることが必要とされているが、従来の可視光線(波長800～400nm)や近紫外線(波長400～300nm)を用いる方法では、このような微細パターンを高精度に形成することが極めて困難である。そこで、より幅広い焦点深度を達成でき、デザインルールの微細化に有効な短波長(波長300nm以下)の放射線を用いるリソグラフィープロセスが提案されている。このような短波長の放射線を用いるリソグラフィープロセスとしては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル(波長2

54nm)、KrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)等に代表される遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線あるいは電子線等の荷電粒子線を使用する方法が提案されている。そして、これらの短波長の放射線に対応する高解像度のレジストとして、「化学増幅型レジスト」が提案され、現在、この化学増幅型レジストの改良が精力的に進められている。化学増幅型レジストは、それに含有される感放射線性酸発生剤への放射線の照射(以下、

「露光」という。)により酸を発生させ、この酸の触媒作用により、レジスト被膜中で化学反応(例えば極性の変化、化学結合の開裂、架橋反応等)を生起させ、現像液に対する溶解性が露光部において変化する現象を利用して、パターンを形成するものである。従来、このような化学増幅型レジストとしては、樹脂成分に、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基を $\alpha$ -ブチルエステル基や $\alpha$ -ブトキシカルボニル基で保護した樹脂(特公平2-27660号公報参照)、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をシリル基で保護した樹脂(特公平3-44290号公報参照)、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をケタール基で保護した樹脂(特開平7-140666号公報参照)、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をアセタール基で保護した樹脂(特開平2-161436号公報、特開平5-249682号公報参照)等を使用したレジスト等、化学増幅型レジストに関しては多くの報告がなされている。しかしながら、これらの化学増幅型レジストにはそれぞれ固有の問題があり、特に設計寸法0.25μm以下の微細加工への実用化に際して種々の困難を伴うことが指摘されており、特に近年、設計寸法0.20μm付近の微細加工を0.5μm以下の膜厚で行なう際に、パターン形成後のレジスト被膜の表面および側面の凹凸が大きくなり、設計寸法どおりの微細加工に支障を来す、いわゆる「ナノエッジラフネス」あるいは「膜面荒れ」の問題が指摘され始めた。一方、ポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物において、感光性化合物として、感放射線性酸発生剤と露光により中性化合物に分解しうる化合物との組み合わせを使用することにより、線幅制御が容易となることが開示されている(特開平9-43837号公報参照)。しかしながら、この組成物は、解像度、耐熱性やエッチング耐性に優れるものの、特に「ナノエッジラフネス」あるいは「膜面荒れ」の面で満足できない。そこで、解像度、パターン形状等に優れるとともに、「ナノエッジラフネス」あるいは「膜面荒れ」の問題を解決しうる化学増幅型レジストの開発が強く求められている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、遠紫外線、X線、荷電粒子線の如き各種放射線に有効に感応し、解像度およびパターン形状に優れるとともに、特に「ナノエッジラフネス」あるいは「膜面荒れ」を生じる

ことがなく、高精度の微細なレジストパターンを安定して形成することができる、ポジ型およびネガ型の化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、第一に、(A) (イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、または(ロ) アルカリ可溶性樹脂およびアルカリ溶解性制御剤、および(B) 2種以上の化合物からなる感放射線性酸発生剤を含有し、前記(B) 成分を構成する化合物の少なくとも1種が「放射線の照射により、常圧における沸点が150℃以上のカルボン酸を発生する化合物」からなり、かつ前記(B) 成分を構成する化合物の少なくとも1種が「放射線の照射によりカルボン酸以外の酸を発生する化合物」からなることを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物(以下、「第1発明」という。))、によって達成される。

【0005】本発明によると、前記課題は、第二に、(C) アルカリ可溶性樹脂、(D) 酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋する化合物、および(B) 2種以上の化合物からなる感放射線性酸発生剤を含有し、前記(B) 成分を構成する化合物の少なくとも1種が「放射線の照射により、常圧における沸点が150℃以上のカルボン酸を発生する化合物」からなり、かつ前記(B) 成分を構成する化合物の少なくとも1種が「放射線の照射により、カルボン酸以外の酸を発生する化合物」からなることを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物(以下、「第1発明」という。))、によって達成される。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。

#### 酸解離性基含有樹脂

第1発明(成分(A) (イ))において使用される酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂(以下、「酸解離性基含有樹脂」という。)は、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の1種以上の酸性官能基を含有する樹脂中の酸性官能基の水素原子を、酸の存在下で解離することができる1種以上の酸解離性基で置換した、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂である。ここで言う「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、酸解離性基含有樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに酸解離性基含有樹脂のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。酸解離性基含有樹脂における前記酸解離性基としては、例えば、置換メチル

基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 $\alpha$ -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ビペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、 $n$ -プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、 $n$ -ブトキシカルボニルメチル基、 $t$ -ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。また、前記1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1- $n$ -プロポキシカルボニルエチル基、1- $n$ -ブトキシカルボニルエチル基、1- $t$ -ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。また、前記1-分岐アルキル基としては、例えば、イソプロピル基、sec-ブチル基、 $t$ -ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。また、前記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、メチルジイソプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、 $t$ -ブチルジメチルシリル基、メチルジ- $t$ -ブチルシリル基、トリ- $t$ -ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。また、前記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミル基、メチルジイソプロピルゲルミル基、トリイソプロピルゲルミル基、 $t$ -ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ- $t$ -ブチルゲルミル基、トリ- $t$ -ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカル

ボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、パレリル基、ビパロイル基、イソパレリル基、ラウリロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジボイル基、ビベロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、*p*-トルエンスルホニル基、メシル基等を挙げることができる。さらに、前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-プロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキシド基等を挙げることができる。

【0007】これらの酸解離性基のうち、*t*-ブチル基、ベンジル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、トリメチルシリル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基等が好ましい。

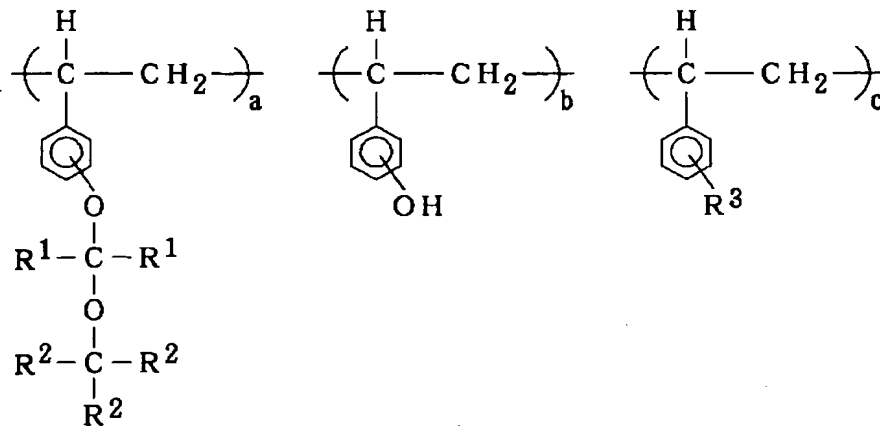
【0008】酸解離性基含有樹脂中における酸解離性基の導入率（酸解離性基含有樹脂中の酸性官能基と酸解離\*

\*性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合）は、酸解離性基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、好ましくは10~100%、さらに好ましくは15~100%である。また、酸解離性基含有樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量分子量（以下、「Mw」という。）は、好ましくは1,000~150,000、さらに好ましくは3,000~100,000である。酸解離性基含有樹脂は、例えば、予め製造したアルカリ可溶性樹脂に1種以上の酸解離性基を導入することによって製造することができ、また酸解離性基を有する1種以上の単量体の（共）重合、酸解離性基を有する1種以上の重縮合成分の（共）重縮合等によって製造することができる。第1発明における酸解離性基含有樹脂としては、特にポリ（ヒドロキシスチレン）中の水酸基の水素原子の一部を前記酸解離性基で置換した樹脂、ヒドロキシスチレンおよび/またはヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレンと（メタ）アクリル酸との共重合体中の水酸基の水素原子および/またはカルボキシル基の水素原子の一部あるいは全部を前記酸解離性基で置換した樹脂等が好ましい。酸解離性基含有樹脂は、またアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する性質を有し、酸の存在下で解離して、該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する効果を低下もしくは消失するか、または該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を促進する作用を有するものであり、第1発明の成分（A）（ロ）におけるアルカリ溶解性制御剤の範疇に入るものである。

【0009】第1発明において、特に好ましい酸解離性基含有樹脂としては、例えば、下記式（1）または式（2）で表されるランダム共重合体あるいはブロック共重合体を挙げることができる。

【0010】

【化1】



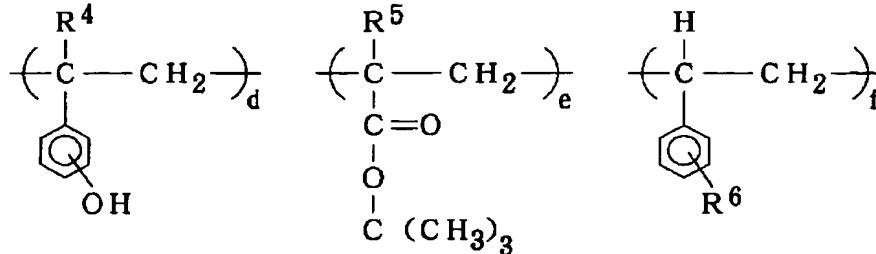
... (1)

【0011】〔式(1)において、 $R^1$  および  $R^2$  は相互に同一でも異なってもよく、複数存在する  $R^1$  および  $R^2$  はそれぞれ相互に同一でも異なってもよく、水素原子、メチル基またはエチル基を示し、 $R^3$  は水素原子または  $t$ -ブトキシカルボニルオキシ基を示し、 $a$ 、 $b$  およ

び  $c$  は各繰返し単位の数を示し、 $a$  および  $b$  は1以上の整数、 $c$  は0以上の整数である。〕

【0012】

〔化2〕



... (2)

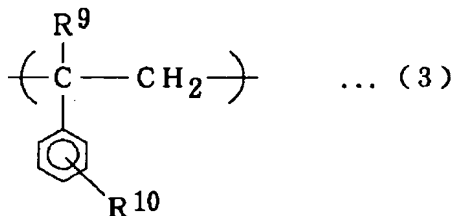
【0013】〔式(2)において、 $R^4$  および  $R^5$  は相互に独立に水素原子またはメチル基を示し、 $R^6$  は水素原子、 $t$ -ブトキシ基または  $-O-C(R^7)_2-O-C(R^8)_3$  (但し、 $R^7$  および  $R^8$  は相互に同一でも異なってもよく、複数存在する  $R^7$  および  $R^8$  はそれぞれ相互に同一でも異なってもよく、水素原子、メチル基またはエチル基を示す。)を示し、 $d$ 、 $e$  および  $f$  は各繰返し単位の数を示し、 $d$  および  $e$  は1以上の整数、 $f$  は0以上の整数である。〕第1発明において、酸解離性基含有樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0014】アルカリ可溶性樹脂

第1発明(成分(A)(ロ))および第2発明(成分(C))において使用されるアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を1種以上有する、アルカリ現像液に可溶な樹脂である。このようなアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、下記式(3)~(5)で表される繰返し単位を1種以上有する付加重合系樹脂、下記式(6)で表される繰返し単位を1種以上有する重縮合系樹脂等を挙げることができる。

【0015】

〔化3〕

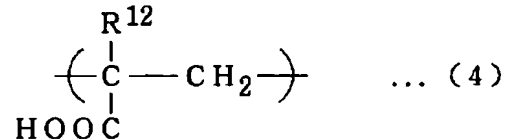


40

【0016】〔式(3)において、 $R^9$  は水素原子またはメチル基を示し、 $R^{10}$  は  $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}^{11}\text{COOH}$ 、 $-\text{OR}^{11}\text{COOH}$  または  $-\text{OCOR}^{11}\text{COOH}$  (但し、 $R^{11}$  は  $-(\text{CH}_2)_g-$  を示し、 $g$  は1~4の整数である。)を示す。〕

【0017】

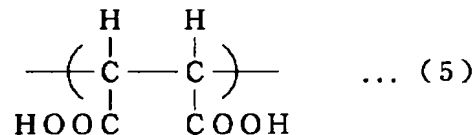
〔化4〕



〔式(4)において、 $R^{12}$  は水素原子またはメチル基を示す。〕

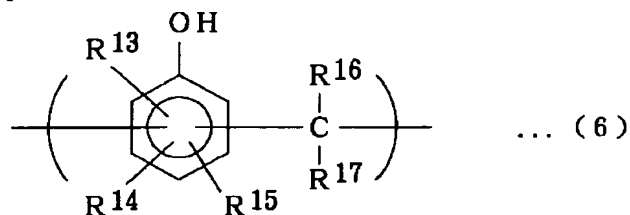
【0018】

〔化5〕



【0019】

〔化6〕



【0020】〔式(6)において、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ および $R^{17}$ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。〕

アルカリ可溶性樹脂が付加重合系樹脂の場合、前記式(3)～(5)で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに有することもできる。このような他の繰返し単位としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、無水マレイン酸、(メタ)アクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピリジン、ビニル- $\epsilon$ -カプロラクタム、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール等の重合性二重結合を有する単量体の重合性二重結合部分が開裂した単位を挙げることができる。前記付加重合系樹脂は、例えば、式(3)～(5)で表される繰返し単位に対応する単量体の1種以上を、場合により前記他の繰返し単位に対応する単量体とともに、(共)重合することにより製造することができる。これらの(共)重合は、単量体、反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の重合方法により実施することができる。また、アルカリ可溶性樹脂が重縮合系樹脂の場合、前記式(6)で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに有することもできる。このような重縮合系樹脂は、式(6)で表される繰返し単位に対応する1種以上のフェノール類と、1種以上のアルデヒド類とを、場合により他の繰返し単位を形成しうる重縮合成分とともに、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で(共)重縮合することによって製造することができる。前記フェノール類としては、例えば、 $o$ -クレゾール、 $p$ -クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール等を挙げることができ、また前記アルデヒド類として

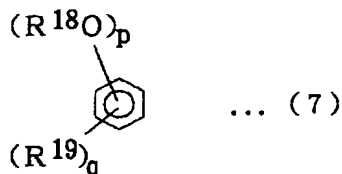
は、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等を挙げることができる。アルカリ可溶性樹脂中の式(3)～(6)で表される繰返し単位の含有率は、場合により含有される前記他の繰返し単位の種類により一概に規定できないが、好ましくは10～100モル%、さらに好ましくは20～100モル%である。アルカリ可溶性樹脂のMwは、感放射線性樹脂組成物の所望の特性に応じて変わるが、好ましくは1,000～150,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。アルカリ可溶性樹脂は、式(3)、(6)等で表されるような炭素-炭素不飽和結合を含有する繰返し単位を有する場合、水素添加物として用いることもできる。この場合の水素添加率は、式(3)、(6)等で表される繰返し単位中に含まれる炭素-炭素不飽和結合の、通常、70%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは40%以下である。水素添加率が70%を超えると、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液による現像特性が低下するおそれがある。第1発明および第2発明におけるアルカリ可溶性樹脂としては、特に、ポリ(ヒドロキシスチレン)、ヒドロキシスチレンとヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレンとの共重合体、ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合体等を主成分とする樹脂が好ましい。第1発明および第2発明において、アルカリ可溶性樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0021】アルカリ溶解性制御剤

次に、第1発明(成分(A)(ロ))において使用されるアルカリ溶解性制御剤としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基に酸の存在下で解離しうる1種以上の置換基(以下、「酸解離性置換基」という。)を導入した化合物を挙げることができる。このような酸解離性置換基としては、例えば、前記酸解離性基含有樹脂について挙げた置換メチル基、1-置換エチル基、シリル基、1-分岐アルキル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等の酸解離性基と同様の基を挙げることができる。アルカリ溶解性制御剤は、低分子化合物でも高分子化合物でもよいが、低分子化合物の具体例としては、下記式(7)～(11)で表される化合物を挙げることができる。

【0022】

【化7】

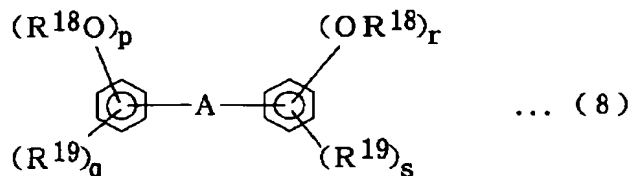


【0023】〔式(7)において、 $R^{18}$ は置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル

※基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基または環式酸解離性基からなる酸解離性基を示し、複数存在する $R^{18}$ は相互に同一でも異なってもよく、 $R^{19}$ は炭素数1~4のアルキル基、フェニル基または1-ナフチル基を示し、複数存在する $R^{19}$ は相互に同一でも異なってもよく、 $p$ は1以上の整数、 $q$ は0以上の整数で、 $p+q \leq 6$ である。〕

【0024】

【化8】



【0025】〔式(8)において、 $R^{18}$ および $R^{19}$ は式(7)と同義であり、 $A$ は単結合、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(R^{20})(R^{21})-$  (但し、 $R^{20}$ および $R^{21}$ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~11のアシル基、フェニル基またはナフチル基を示す。)または

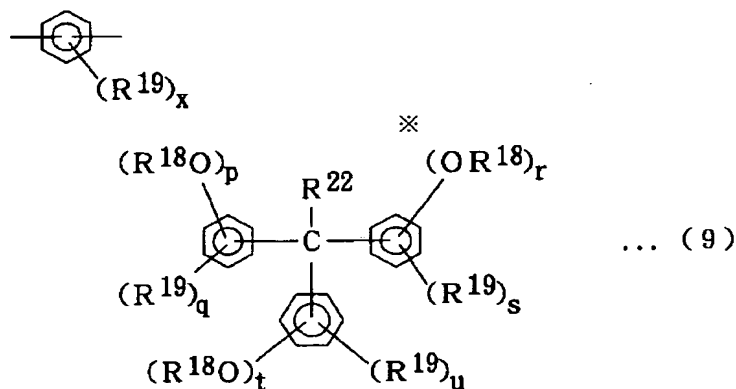
※【0027】(但し、 $R^{19}$ は前記に同じであり、 $x$ は0~4の整数である。)を示し、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ および $s$ はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $p+r \geq 1$ である。〕

20 【0028】

【化10】

【0026】

【化9】



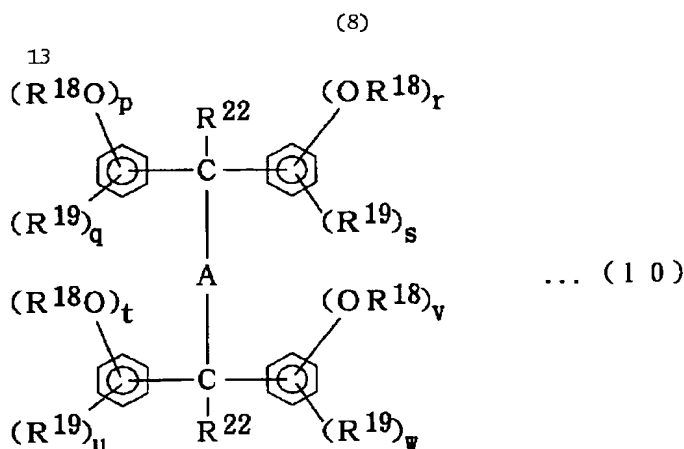
【0029】〔式(9)において、 $R^{18}$ および $R^{19}$ は式(7)と同義であり、 $R^{22}$ は水素原子、炭素数1~4のアルキル基またはフェニル基を示し、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ および $u$ はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r$

+ $s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $p+r+t \geq 1$ である。〕

【0030】

【化11】



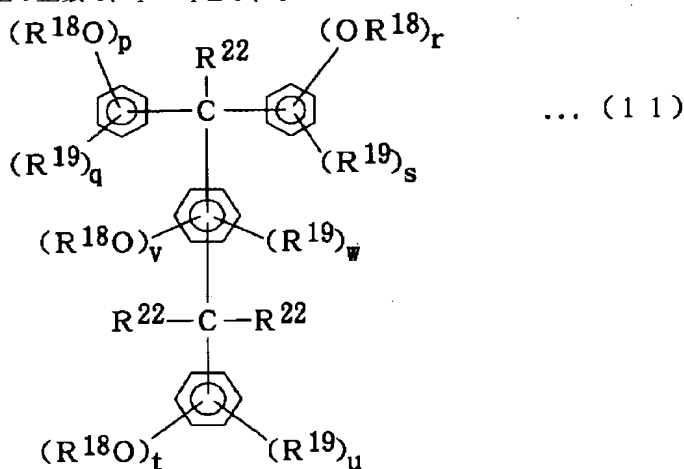


【0031】〔式(10)において、 $R^{18}$ および $R^{19}$ は式(7)と同義であり、Aは式(8)と同義であり、 $R^{22}$ は式(9)と同義であり、複数存在する $R^{22}$ は相互に同一でも異なってもよく、p、q、r、s、t、u、vおよびwはそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+*$

\*  $s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $v+w \leq 5$ 、 $p+r+t+v \geq 1$ である。]

【0032】

【化12】



【0033】〔式(11)において、 $R^{18}$ および $R^{19}$ は式(7)と同義であり、 $R^{22}$ は式(9)と同義であり、複数存在する $R^{22}$ は相互に同一でも異なってもよく、p、q、r、s、t、u、vおよびwはそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $v+w \leq 4$ 、 $p+r+t+v \geq 1$ である。)

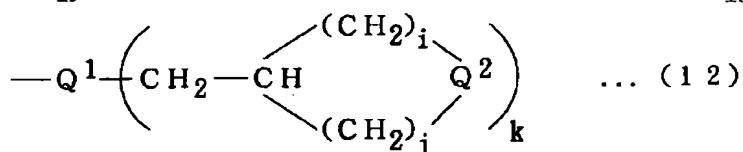
また、高分子のアルカリ溶解性制御剤としては、例えば、前述した酸解離性基含有樹脂を使用することができる。第1発明において、アルカリ溶解性制御剤は、低分子化合物、高分子化合物(即ち、酸解離性基含有樹脂)それぞれについて、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また、低分子化合物と高分子化合物とを併用することもできる。

#### 【0034】架橋剤

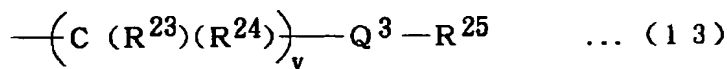
第2発明(成分(D))において使用される架橋剤は、酸、例えば露光により生じた酸の存在下で、アルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物である。このような架橋剤としては、例えば、アルカリ可溶性樹脂との架橋反応性を有する1種以上の置換基(以下、「架橋性置換基」という。)を有する化合物を挙げることができる。架橋剤における前記架橋性置換基としては、例えば、下記式(12)~(16)で表される基を挙げることができる。

【0035】

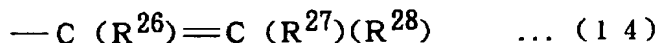
【化13】



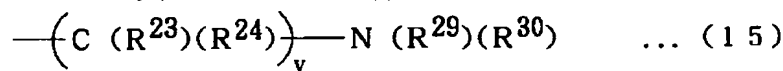
【0036】〔式(12)において、kは1または2で \* 3の整数、jは1~3の整数で、i + j = 1~4であ  
あり、Q<sup>1</sup>は、k = 1のとき、単結合、-O-、-S-、-COO る。〕  
-もしくは-NH-を示すか、またはk = 2のとき、3価の 【0037】  
窒素原子を示し、Q<sup>2</sup>は-O- または-S- を示し、i は0~\*10 【化14】



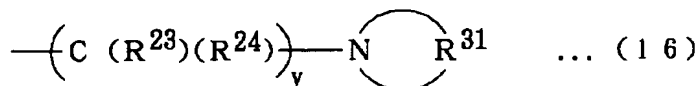
【0038】〔式(13)において、Q<sup>3</sup>は-O-、-COO- ※~12のアリール基または炭素数7~14のアラルキル  
または-CO-を示し、R<sup>23</sup> およびR<sup>24</sup> は相互に同一でも異 基を示し、yは1以上の整数である。〕  
なってもよく、水素原子または炭素数1~4のアルキル 【0039】  
基を示し、R<sup>25</sup> は炭素数1~5のアルキル基、炭素数6 ※ 【化15】



【0040】〔式(14)において、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup> および 20★【0041】  
R<sup>28</sup> は相互に同一でも異なってもよく、水素原子または 【化16】  
炭素数1~4のアルキル基を示す。〕 ★



【0042】〔式(15)において、R<sup>23</sup> およびR<sup>24</sup> は ☆示し、yは1以上の整数である。〕  
式(13)と同義であり、R<sup>29</sup> およびR<sup>30</sup> は相互に同一 【0043】  
でも異なってもよく、炭素数1~5のアルキロール基を☆ 【化17】



【0044】〔式(16)において、R<sup>23</sup> およびR<sup>24</sup> は  
式(13)と同義であり、R<sup>31</sup> は酸素原子、硫黄原子ま  
たは窒素原子のいずれかのヘテロ原子を有し、3~8員  
環を形成する2価の有機基を示し、yは1以上の整数で  
ある。〕

このような架橋性置換基の具体例としては、グリシジル  
エーテル基、グリシジレステル基、グリシジリアミノ  
基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオ  
キシメチル基、ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミ  
ノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロー  
ルアミノメチル基、モルホリノメチル基、アセトキシメ  
チル基、ベンゾイロキシメチル基、ホルミル基、アセチ  
ル基、ビニル基、イソプロペニル基等を挙げることがで  
きる。前記架橋性置換基を有する化合物としては、例え  
ば、ビスフェノールA系エポキシ化合物、ビスフェノー  
ルF系エポキシ化合物、ビスフェノールS系エポキシ化  
合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂  
系エポキシ化合物、ポリ(ヒドロキシシスチレン)系エポ  
キシ化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロ

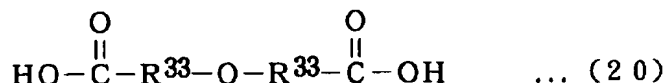
ール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有  
尿素化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アル  
コキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアル  
キル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキ  
ル基含有尿素化合物、アルコキシアルキル基含有フェ  
ノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン樹脂、カ  
ルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン樹脂、カルボキ  
シメチル基含有尿素樹脂、カルボキシメチル基含有フェ  
ノール樹脂、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、  
カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カル  
ボキシメチル基含有尿素化合物、カルボキシメチル基含  
有フェノール化合物等を挙げることができる。これらの  
架橋性置換基を有する化合物のうち、メチロール基含有  
フェノール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化  
合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物、メトキシ  
メチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル  
基含有ウレア化合物およびアセトキシメチル基含有フェ  
ノール化合物が好ましく、さらに好ましくはメトキシメ  
チル基含有メラミン化合物(例えばヘキサメトキシメチ

ルメラミン等)、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物等である。メトキシメチル基含有メラミン化合物は、CYMEL300、CYMEL301、CYMEL303、CYMEL305(三井サイアナミッド製)等の商品名で、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物はCYMEL1174(三井サイアナミッド製)等の商品名で、またメトキシメチル基含有ウレア化合物は、MX290(三和ケミカル製)等の商品名で市販されている。架橋剤としては、さらに、アルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基に前記架橋性置換基を導入し、架橋剤としての性質を付与した化合物も好適に使用することができる。その場合の架橋性官能基の導入率は、架橋性官能基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、アルカリ可溶性樹脂中の全酸性官能基に対して、通常、5~60モル%、好ましくは10~50モル%、さらに好ましくは15~40モル%である。この場合、架橋性官能基の導入率が5モル%未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、また60モル%を超えると、現像性が悪化する傾向がある。第2発明における架橋剤としては、特に、メトキシメチル基含有化合物、例えば、ジメトキシメチルウレア、テトラメトキシメチルグリコールウリル等が好ましい。第2発明において、架橋剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0045】(B)感放射線性酸発生剤

第1発明(成分(B))および第2発明(成分(B))において使用される感放射線性酸発生剤は、2種以上の化合物からなり、そのうちの少なくとも1種の化合物が「露光により、常圧における沸点が150℃以上のカルボン酸を発生する化合物」(以下、「酸発生剤(B1)」という。)からなり、かつ少なくとも1種の化合物が「露光により、カルボン酸以外の酸を発生する化合物」(以下、「酸発生剤(B2)」という。)からなる。本発明においては、感放射線性酸発生剤として酸発生剤(B1)と酸発生剤(B2)との組み合わせを使用することにより、「ナノエッジラフネス」あるいは「膜面荒れ」を顕著に抑制することができる。

【0046】酸発生剤(B1)において、露光により発生する常圧における沸点が150℃以上のカルボン酸としては、例えば、飽和脂肪族カルボン酸、不飽和脂肪族カルボン酸、ハロゲン原子含有脂肪族カルボン酸、ヒドロキシル基含有脂肪族カルボン酸、アルコキシル基含有脂肪族カルボン酸、ケト基含有脂肪族カルボン酸、アルデヒド基含有脂肪族カルボン酸、脂環式骨格含有脂肪族カルボン酸、芳香環含有共役カルボン酸(即ち、カルボキシル基のC=O基が芳香環中の二重結合と共役関係に\*



\*あるカルボン酸)、芳香環含有非共役カルボン酸等を挙げることができる。第1発明および第2発明においては、このような常圧における沸点が150℃以上のカルボン酸を発生する酸発生剤(B1)を、他の酸を発生する酸発生剤(B2)と組み合わせて使用することにより、パターン形状が特に優れたレジストパターンを形成することができる。

【0047】好ましい酸発生剤(B1)としては、例えば、(a)下記式(17)~(30)で表されるカルボン酸のオニウム塩化合物(以下、「酸発生剤(B1-a)」という。)、(b)下記式(17)~(30)で表されるカルボン酸と、ヒドロキシイミド骨格を有する化合物との脱水縮合反応により生成されるカルボキシイミド化合物(以下、「酸発生剤(B1-b)」という。)等を挙げることができる。

【0048】

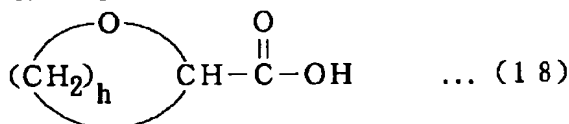
【化18】



【0049】式(17)において、R<sup>32</sup>は炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基、炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシル基、前記アルキル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および/または水酸基で置換された基、前記アルケニル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および/または水酸基で置換された基、あるいは炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基を示す。]

【0050】

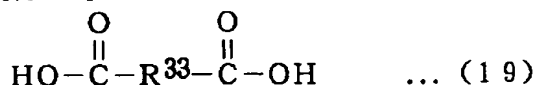
【化19】



【0051】式(18)において、hは2~6の整数である。]

【0052】

【化20】



【0053】

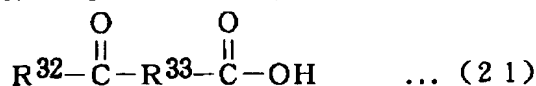
【化21】

【0054】〔式(19)および式(20)において、  
R<sup>33</sup>は炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状の  
アルキレン基、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは  
環状のアルケニレン基、前記アルキレン基の水素原子  
の少なくとも一部がハロゲン原子および/または水酸基  
で置換された基、前記アルケニレン基の水素原子の少な  
くとも一部がハロゲン原子で置換された基、あるいは炭  
素数2~20のアルコキアルキレン基を示し、複数存在\*

\*するR<sup>33</sup>は相互に同一でも異なってもよい。]

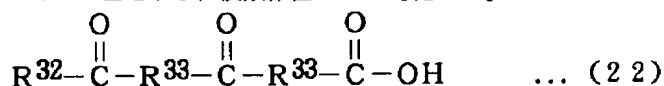
【0055】

【化22】



【0056】

【化23】

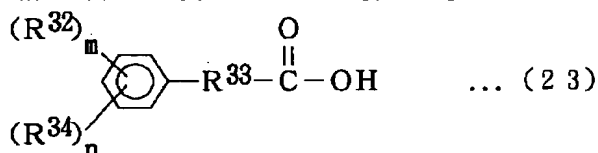


【0057】〔式(21)および式(22)において、  
R<sup>32</sup>は式(17)と同義であり、R<sup>33</sup>は式(19)と同  
義であり、複数存在するR<sup>33</sup>は相互に同一でも異なっても\*

※もよい。]

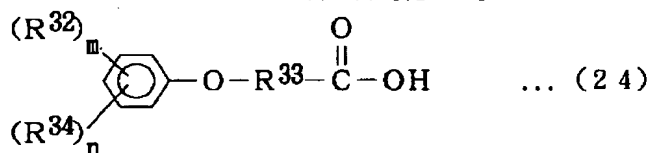
【0058】

【化24】



【0059】

★ ★ 【化25】

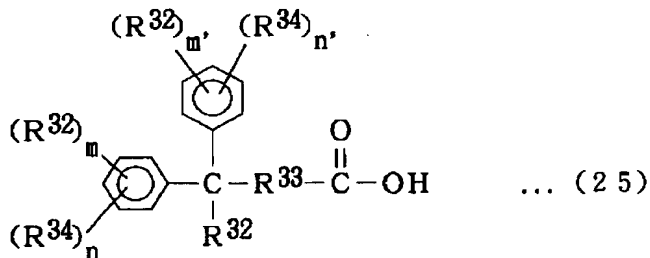


【0060】〔式(23)および式(24)において、  
R<sup>32</sup>は式(17)と同義であり、複数存在するR<sup>32</sup>は相  
互に同一でも異なってもよく、R<sup>33</sup>は式(19)と同義  
であり、R<sup>34</sup>は水酸基またはハロゲン原子を示し、複数☆

☆存在するR<sup>34</sup>は相互に同一でも異なってもよく、mおよ  
びnは0~3の整数で、m+n≤5である。]

30 【0061】

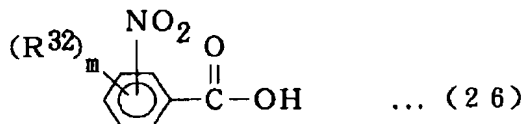
【化26】



【0062】〔式(25)において、R<sup>32</sup>は式(17)  
と同義であり、複数存在するR<sup>32</sup>は相互に同一でも異な  
ってもよく、R<sup>33</sup>は式(19)と同義であり、R<sup>34</sup>は式  
(23)と同義であり、複数存在するR<sup>34</sup>は相互に同一  
でも異なってもよく、m、n、m' およびn' は0~3  
の整数で、m+n≤5、m'+n' ≤5である。]

【0063】

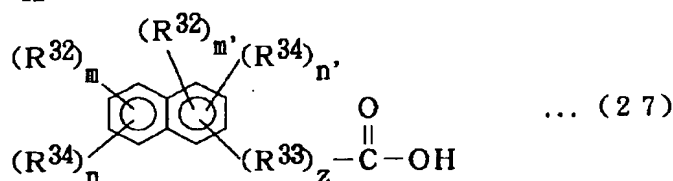
【化27】



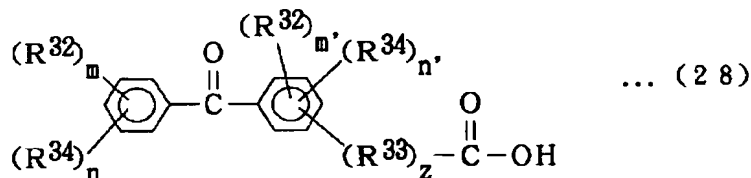
【0064】〔式(26)において、R<sup>32</sup>は式(17)  
と同義であり、mは0~3の整数である。]

【0065】

【化28】

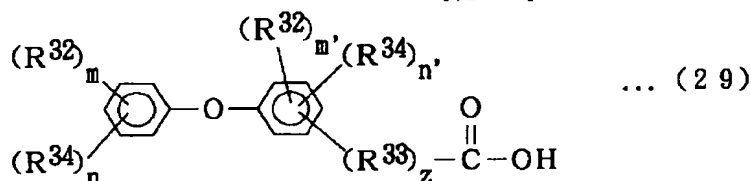


【0066】〔式(27)において、 $R^{32}$ は式(17) \*の整数で、 $m+n \leq 4$ 、 $m' + n' \leq 3$ であり、 $z$ は0  
と同義であり、複数存在する $R^{32}$ は相互に同一でも異な または1である。〕  
ってもよく、 $R^{33}$ は式(19)と同義であり、 $R^{34}$ は式 【0067】  
(23)と同義であり、複数存在する $R^{34}$ は相互に同一 10 【化29】  
でも異なってもよく、 $m$ 、 $n$ 、 $m'$  および  $n'$  は0~3 \*

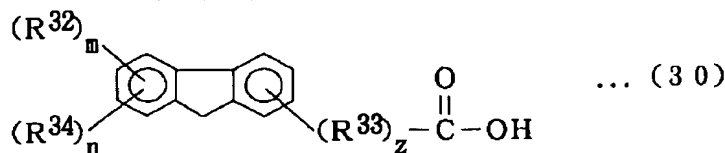


【0068】

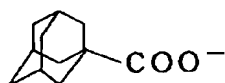
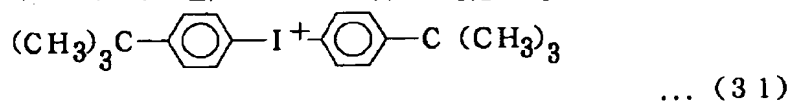
※ ※【化30】



【0069】〔式(28)および式(29)において、 $R^{32}$ は式(17)と同義であり、複数存在する $R^{32}$ は相 ★よび  $n'$  は0~3の整数で、 $m+n \leq 5$ 、 $m' + n' \leq$   
互に同一でも異なってもよく、 $R^{33}$ は式(19)と同義 4であり、 $z$ は0または1である。〕  
であり、 $R^{34}$ は式(23)と同義であり、複数存在する 【0070】  
 $R^{34}$ は相互に同一でも異なってもよく、 $m$ 、 $n$ 、 $m'$  お★ 【化31】

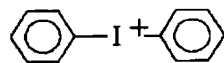


【0071】〔式(30)において、 $R^{32}$ は式(17) ☆ードニウム塩等のヨードニウム塩類；前記式(17)~  
と同義であり、複数存在する $R^{32}$ は相互に同一でも異な (30)で表されるカルボン酸のトリフェニルスルホニ  
ってもよく、 $R^{33}$ は式(19)と同義であり、 $R^{34}$ は式 ウム塩、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニ  
(23)と同義であり、複数存在する $R^{34}$ は相互に同一 ウム塩等のスルホニウム塩類等を挙げることができる。  
でも異なってもよく、 $m$ および $n$ は0~3の整数で、 $m$  40 このようなヨードニウム塩類およびスルホニウム塩類の  
+  $n \leq 4$ であり、 $z$ は0または1である。〕 具体例としては、下記式(31)~式(36)で表され  
特に好ましい酸発生剤(B1-a)としては、例えば、 る化合物を挙げる事ができる。  
前記式(17)~(30)で表されるカルボン酸のビス 【0072】  
(*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム塩、ジフェニルヨ☆ 【化32】

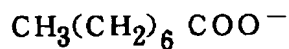


【0073】

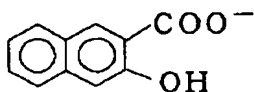
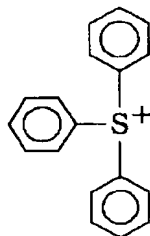
【化33】



... (32)



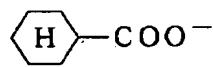
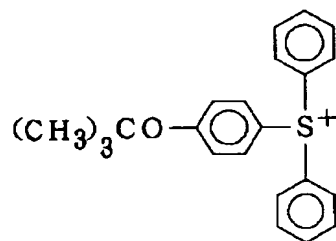
\*



... (33)

【0075】

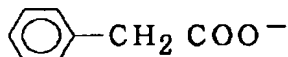
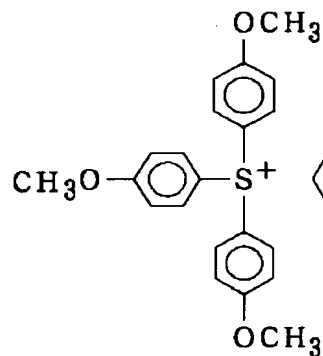
※ ※ 【化35】



... (34)

【0076】

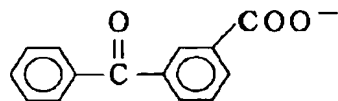
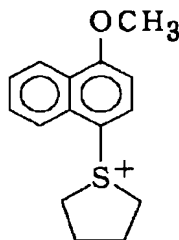
★ ★ 【化36】



... (35)

【0077】

☆ ☆ 【化37】



... (36)

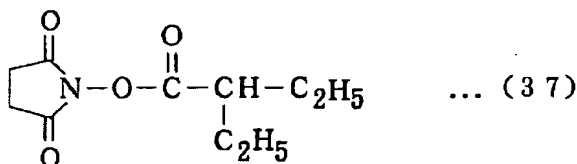
【0078】また、特に好ましい酸発生剤 (B1-b) としては、例えば、前記式 (17) ~ (30) で表されるカルボン酸と、N-ヒドロキシスクシンイミド、N-ヒドロキシフタルイミド、N-ヒドロキシジフェニルマレイミド、N-ヒドロキシビスクロ [2. 2. 1] ヘブ

ト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシ-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシビスクロ [2. 2. 1] ヘブタン-5, 6-オキシー 50 2, 3-ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシナフチル

イミド等との脱水縮合生成物を挙げることができる。このような脱水縮合生成物の具体例としては、下記式(37)～式(40)で表される化合物を挙げることができる。

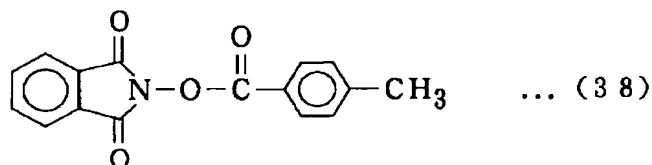
【0079】

【化38】



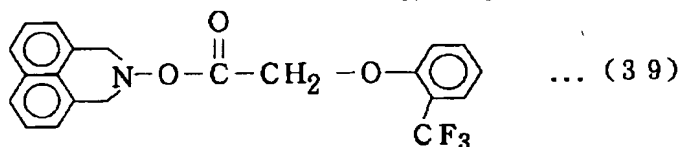
10

\*



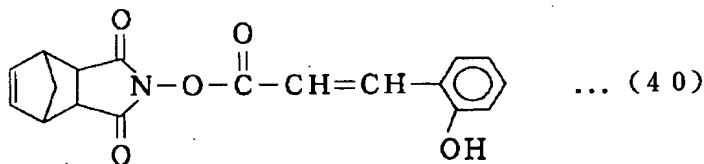
【0081】

※ ※【化40】



【0082】

★ ★【化41】



【0083】これらの酸発生剤(B1)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0084】次に、酸発生剤(B2)としては、露光によりスルホン酸および/またはスルフィン酸を発生する化合物が好ましい。このような化合物としては、例えば、下記する化合物等を挙げることができる。

#### ①オニウム塩化合物

オニウム塩化合物としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ビリジニウム塩等を挙げることができる。オニウム塩化合物の具体例としては、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムビレンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス

(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム-10-カンファースルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムオクタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムビレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム-p-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムビレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホネート、トリ

50

フェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-10-カンファースルホネート、オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフルオロブタンズルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンズルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムビレンズルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムドデシルベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム-10-カンファースルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムオクタンスルホネート等を挙げることができる。

#### 【0085】②スルホン化合物

スルホン化合物としては、β-ケトスルホン、β-スルホニルスルホンや、これらのα-ジアゾ化合物等を挙げることができる。スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

#### ③スルホン酸エステル化合物

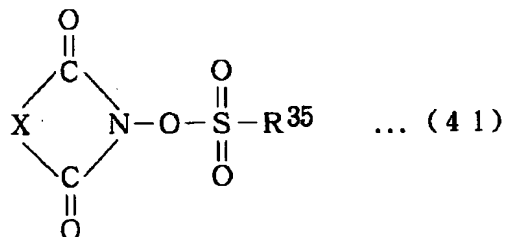
スルホン酸エステル化合物としては、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、ハロアリールスルホン酸エステル等を挙げることができる。スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリフルオロメタンズルホネート、ピロガロールメタンズルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、α-メチロールベンゾイントシレート、α-メチロールベンゾインオクタンスルホネート、α-メチロールベンゾインドシルスルホネート等を挙げることができる。

#### 【0086】④スルホンイミド化合物

スルホンイミド化合物としては、例えば、下記式(41)で表される化合物を挙げることができる。

【0087】

【化42】



【0088】(式(41)において、Xはアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、R<sup>35</sup>はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。)

スルホンイミド化合物の具体例としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(パーフルオロブチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(パーフルオロブチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(パーフルオロブチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(パーフルオロブチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロブチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロブチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロブチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-オキシ



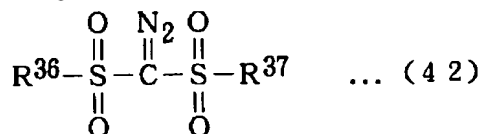
ー2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド等を挙げることができる。

#### 【0089】⑤ジアゾメタン化合物

ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記式(42)で表される化合物を挙げることができる。

【0090】

【化43】



【0091】〔式(42)において、R<sup>36</sup>およびR<sup>37</sup>は相互に同一でも異なってもよく、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。〕

ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジア

ゾメタン等を挙げることができる。また、特に好ましい酸発生剤(B2)としては、例えば、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム-10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-10-カンファースルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホネート、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン等を挙げることができる。これらの酸発生剤(B2)は、単独または2種以上を混合して使用することができる。第1発明および第2発明において、酸発生剤(B1)と酸発生剤(B2)との使用割合(B1/B2)(重量比)は、通常、0.01~5、好ましくは0.02~2であり、また酸発生剤(B1)と酸発生剤(B2)との合計の使用量は、感放射線性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部当たり、通常、0.5~20重量部、好ましくは1~15重量部である。この場合、酸発生剤(B1)と酸発生剤(B2)との使用割合(B1/B2)(重量比)が0.01未満では、レジストとして「ナノエッジラフネス」あるいは「膜面荒れ」の低減効果が小さくなる傾向があり、一方5を超えると、レジストとして感度が低下して、パターン形成が困難となる場合がある。また、酸発生剤(B1)と酸発生剤(B2)との合計の使用量が0.5重量部未満では、露光により発生した酸の触媒作用による化学変化を十分生起させることが困難となるおそれがあり、一方20重量部を超えると、感放射線性樹脂組成物を塗布する際に塗布むらを生じたり、現像時にスカム等を発生するおそれがある。

#### 【0092】酸拡散制御剤

第1発明および第2発明においては、さらに、露光により(B)感放射線性酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、未露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用等を有する酸拡散制御剤を配合することができる。このような酸拡散制御剤を使用することにより、特にパターン上層部における底発生を抑えてパターン形状をより改善でき、また設計寸法に対する寸法忠実度をさらに改良することができる。酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程における露光や加熱処理により塩基性が変化しない窒素化合物が好ましい。このような窒素化合物の具体例としては、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ト

リン-ブチルアミン、トリリン-ブチルアミン、トリリン-ベンチルアミン、トリリン-ヘキシルアミン、トリリン-ヘプチルアミン、トリリン-オクチルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、ジフェニルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピロリドン、ピペリジン、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、チアベンダゾール、ビリジン、2-メチルビリジン、4-エチルビリジン、2-フェニルビリジン、4-フェニルビリジン、1-メチル-4-フェニルビリジン、2-(1-エチルプロピル)ビリジン、2-ベンジルビリジン、ニコチン酸アミド、ジベンゾイルチアミン、四酪酸リポフラミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。これらの酸拡散制御剤のうち、特に、トリリン-ブチルアミン、トリリン-ベンチルアミン、トリリン-ヘキシルアミン、トリリン-ヘプチルアミン、トリリン-オクチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ベンズイミダゾール、4-フェニルビリジン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ニコチン酸アミド等が好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。酸拡散制御剤の配合量は、その種類、酸発生剤(B1)および/または酸発生剤(B2)との組み合わせ等に応じて変わるが、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当たり、通常、10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が10重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。

#### 【0093】界面活性剤

また、第1発明および第2発明においては、感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリーション、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチ

レン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等のほか、以下商品名で、KP(信越化学工業製)、ポリフロー(共栄社油脂化学工業製)、エフトップ(トーケムプロダクツ製)、メガファック(大日本インキ化学工業製)、フロラード(住友スリーエム製)、アサヒガード、サーフロン(旭硝子製)等の各シリーズを挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当たり、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下である。

#### 増感剤

また、第1発明および第2発明においては、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを(B)感放射線性酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する増感剤を配合することができる。好ましい増感剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ヒアセチル、エオシン、ローズベンガル、ビレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等を挙げることができる。これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当たり、通常50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。さらに、他の添加剤として、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を配合することができる。

【0094】第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第2発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、固形分濃度が例えば5~50重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記溶剤としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、ラクトン類、(ハロゲン化)炭化水素類等を挙げることができ、より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、乳酸エステル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、アルコキシ酢酸エステル類、(非)環式ケ

トン類、アセト酢酸エステル類、ビルビン酸エステル類、プロピオン酸エステル類、N、N-ジアルキルホルムアミド類、N、N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、 $\gamma$ -ラクトン類、(ハロゲン化)脂肪族炭化水素類、(ハロゲン化)芳香族炭化水素類等を挙げることができる。このような溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、イソプロベニルアセテート、イソプロベニルプロピオネート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等を挙げることができる。これらの溶剤のうち、2-ヒドロキシプロピオン酸エステル類、3-アルコキシプロピオン酸エステル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類等が好ましい。前記溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。さらに前記溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カブリン酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を1種以上添加することもできる。

#### 【0095】レジストパターン形成

第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第2発明のネガ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを

形成する際には、前述のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成したのち、加熱処理(以下、「PB」という。)を行い、次いで所定のマスクパターンを介して該レジスト被膜に露光する。その際に使用することができる放射線は、水銀灯の輝線スペクトル(波長254nm)、KrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)等の遠紫外線が好ましいが、酸発生剤(B1)および/または酸発生剤(B2)の種類に応じて、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を使用することもできる。また、放射線量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。露光後、レジストのみかけの感度を向上させるために、加熱処理(以下、「PEB」という。)を行うことが好ましい。その加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30~200℃、好ましくは50~150℃である。その後、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成させる。前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の1種以上を、通常、1~10重量%、好ましくは2~5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用され、特に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後、水洗す

#### 【0096】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、「部」は重量基準である。実施例および比較例におけるMwとMw/Mnの測定および各レジストの評価は、下記の要領で行った。

#### 解像度

シリコンウエハー上に形成したレジスト被膜に露光量を変えて露光したのち、直ちにPEBを行ない、次いでアルカリ現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成したとき、設計線幅0.26 $\mu$ mのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形

成する露光量を、最適露光量とし、この最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法 ( $\mu\text{m}$ ) を、解像度とした。

#### パターン形状

シリコンウエハー上に形成した線幅0.26  $\mu\text{m}$  のライン・アンド・スペースパターン (1L1S) の方形断面の下辺の寸法Laと上辺の寸法Lbとを、走査型電子顕微鏡を用いて測定して、

$$0.85 \leq Lb/La \leq 1$$

を満足し、かつパターンの基部付近の“えぐれ”や上層部の“庇”のないものを、パターン形状が“良好”であるとし、これらの条件の少なくとも1つを満たさないものを、パターン形状が“不良”であるとした。

#### 膜面荒れ

設計線幅0.26  $\mu\text{m}$  のライン・アンド・スペースパターン (1L1S) について、走査型電子顕微鏡によりラインパターンの断面寸法を測定し、図1に示すように、該ラインパターンの断面寸法のうち、最小寸法をLin、最大寸法をLoutとし、 $(Lout - Lin)$  を $\Delta L$ として、 $\Delta L$ の値により、下記基準で評価した。なお、図1における凹凸は実際より誇張されている。

$\Delta L$ が0.01  $\mu\text{m}$ 未満：良好

$\Delta L$ が0.01  $\mu\text{m}$ 以上：不良

【0097】各実施例および比較例で用いた各成分は、下記のとおりである。

#### 〔I〕ポジ型感放射線性樹脂組成物

##### 酸解離性基含有樹脂

A-1 : ポリ (ヒドロキシスチレン) のフェノール性水酸基の水素原子の32モル%が1-エトキシエチル基で置換された樹脂 ( $M_w = 15,000$ )

A-2 : ポリ (ヒドロキシスチレン) のフェノール性水酸基の水素原子の20モル%が $t$ -ブトキシカルボニルメチル基で置換された樹脂 ( $M_w = 25,000$ )

A-3 : ポリ (ヒドロキシスチレン) のフェノール性水酸基の水素原子の25モル%が1-エトキシエチル基で置換され、かつ該水素原子の8モル%が $t$ -ブトキシカルボニル基で置換された樹脂 ( $M_w = 16,000$ )

A-4 :  $p$ -ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレンと $t$ -ブチルアクリレートとの共重合体 (共重合モル比=5:5、 $M_w = 12,000$ )

A-5 :  $p$ -ヒドロキシスチレンと $t$ -ブチルアクリレートとスチレンとの共重合体 (共重合モル比=6:2:2、 $M_w = 13,000$ )

##### アルカリ可溶性樹脂

A-6 : ポリ ( $p$ -ヒドロキシスチレン) ( $M_w = 7,500$ )

##### アルカリ溶解性制御剤

$\alpha$ -1 : ビス ( $t$ -ブトキシカルボニル化) ビスフェノールA

#### 【0098】酸発生剤 (B1)

B1-1 : 式 (31)

B1-2 : 式 (32)

B1-3 : 式 (33)

B1-4 : 式 (34)

B1-5 : 式 (35)

B1-6 : 式 (36)

B1-7 : 式 (37)

B1-8 : 式 (38)

B1-9 : 式 (39)

10 B1-10 : 式 (40)

#### 酸発生剤 (B2)

B2-1 : トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

B2-2 : ビス (4- $t$ -ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロブタンスルホネート

B2-3 : ビス (4- $t$ -ブチルフェニル) ヨードニウム-10-カンファースルホネート

B2-4 : N- (4-メチルフェニルスルホニルオキシ) ナフチルイミド

20 B2-5 : N- (2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド

B2-6 : ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン

#### 【0099】その他の成分

酸拡散制御剤として、トリ $n$ -ヘキシルアミン ( $\beta$ -1) またはベンズイミダゾール ( $\beta$ -2) を用い、溶剤として、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル ( $\gamma$ -1)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ( $\gamma$ -2)、3-エトキシプロピオン酸エチル ( $\gamma$ -3) を用いた。

#### 【0100】〔II〕ネガ型感放射線性樹脂組成物

##### 酸発生剤 (B1) および酸発生剤 (B2)

〔I〕ポジ型感放射線性樹脂組成物に用いた化合物と同様のものを用いた。

##### アルカリ可溶性樹脂

C-1 : ポリ ( $p$ -ヒドロキシスチレン) ( $M_w = 7,500$ )

40 C-2 :  $p$ -ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合体 (共重合モル比=7:3、 $M_w = 7,000$ )

##### 架橋剤

D-1 : ジメトキシメチルウレア (商品名MX290、三和ケミカル製)

D-2 : テトラメトキシメチロールウリル (商品名CYMEL1174、三井サイアナミッド製)

#### その他の成分

〔I〕ポジ型感放射線性樹脂組成物に用いた酸拡散制御剤および溶剤と同様のものを用いた。

#### 【0101】

50 【実施例】

実施例1～18および比較例1～4

表1（ポジ型感放射線性樹脂組成物）または表2（ネガ型感放射線性樹脂組成物）に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。その後、各組成物溶液をシリコンウエハー上に回転塗布したのち、表3（ポジ型感放射線性樹脂組成物）または表4（ネガ型感放射線性樹脂組成物）に示す条件でPB、露光およびPEBを行った。なお、この回転塗布に際しては、PB後\*

\*の膜厚が0.7μmになるように、回転数を調節した。

次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23℃で1分間現像したのち、純水で30秒間洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。各実施例および比較例の評価結果を、表5（ポジ型感放射線性樹脂組成物）および表6（ネガ型感放射線性樹脂組成物）に示す。

【0102】

【表1】

表 1（ポジ型感放射線性樹脂組成物）

	酸解離性基含有樹脂および他の添加剤 (部)	酸発生剤		酸拡散制御剤 (部)	溶 剤 (部)
		B 1 (部)	B 2 (部)		
実施例1	A-1 (100)	B 1-1 (0.5)	B 2-2 (2) B 2-3 (2)	β-1 (0.4)	γ-1 (400) γ-3 (150)
実施例2	A-1 (100)	B 1-2 (0.7)	B 2-5 (4)	β-1 (0.4)	γ-2 (550)
実施例3	A-1 (100)	B 1-3 (0.5) B 1-10(0.5)	B 2-6 (2)	β-1 (0.4)	γ-1 (600)
実施例4	A-2 (90) A-6 (10)	B 1-4 (0.4) B 1-7 (0.1)	B 2-4 (5)	β-1 (0.4)	γ-1 (400) γ-3 (150)
実施例5	A-3 (100)	B 1-8 (0.5)	B 2-1 (2) B 2-6 (5)	β-1 (0.1) β-2 (0.2)	γ-1 (400) γ-3 (150)
実施例6	A-3 (90) α-1 (10)	B 1-1 (0.5) B 1-2 (0.1)	B 2-2 (2) B 2-3 (2)	β-1 (0.4)	γ-1 (600)
実施例7	A-4 (85) A-6 (15)	B 1-5 (0.1)	B 2-5 (2)	β-1 (0.4)	γ-1 (300) γ-2 (250)
実施例8	A-5 (100)	B 1-9 (1.5)	B 2-2 (2)	β-1 (0.4)	γ-1 (400) γ-3 (150)
実施例9	A-5 (100)	B 1-1 (0.3)	B 2-2 (2) B 2-3 (2)	β-2 (0.3)	γ-1 (550)
実施例10	A-5 (100)	B 1-3 (0.5)	B 2-1 (5)	β-2 (0.3)	γ-1 (300) γ-2 (250)
実施例11	A-3 (100)	B 1-1 (1)	B 2-6 (6)	β-1 (0.2)	γ-1 (550)
実施例12	A-1 (70) A-5 (30)	B 1-4 (1)	B 2-1 (0.5) B 2-6 (6)	—	γ-1 (400) γ-3 (150)
実施例13	A-5 (100)	B 1-1 (2)	B 2-2 (2) B 2-3 (2)	—	γ-1 (400) γ-3 (150)
比較例1	A-1 (100)	—	B 2-2 (2) B 2-3 (2)	β-1 (0.4)	γ-1 (400) γ-3 (150)
比較例2	A-3 (100)	—	B 2-1 (2) B 2-6 (5)	β-1 (0.1) β-2 (0.2)	γ-1 (400) γ-3 (150)

【0103】

\* \* 【表2】

表 2 (ネガ型感放射線性樹脂組成物)

	アルカリ 可溶性樹脂 (部)	架橋剤 (部)	酸発生剤		酸拡散制御剤 (部)	溶 剤 (部)
			B 1 (部)	B 2 (部)		
実施例14	C-1 (100)	D-1 (7)	B 1-3 (0.4)	B 2-1 (3)	$\beta$ -1 (0.7)	$\gamma$ -1 (400) $\gamma$ -3 (150)
実施例15	C-1 (100)	D-2 (7)	B 1-9 (0.5)	B 2-4 (8)	$\beta$ -1 (0.7)	$\gamma$ -2 (550)
実施例16	C-1 (30) C-2 (70)	D-2 (7)	B 1-1 (0.2)	B 2-6 (6)	$\beta$ -1 (0.7)	$\gamma$ -1 (550)
実施例17	C-1 (30) C-2 (70)	D-2 (7)	B 1-4 (0.4)	B 2-3 (4)	$\beta$ -1 (0.7)	$\gamma$ -1 (400) $\gamma$ -3 (150)
実施例18	C-2 (100)	D-1 (7)	B 1-7 (0.5)	B 2-6 (8)	$\beta$ -1 (0.7)	$\gamma$ -1 (400) $\gamma$ -3 (150)
比較例3	C-1 (100)	D-2 (7)	—	B 2-4 (8)	$\beta$ -1 (0.7)	$\gamma$ -2 (550)
比較例4	C-1 (30) C-2 (70)	D-2 (7)	—	B 2-6 (6)	$\beta$ -1 (0.7)	$\gamma$ -1 (550)

【0104】

【表3】

表 3 (ポジ型感放射線性樹脂組成物の評価条件)

	P B		露光用放射線	P E B	
	温度(℃)	時間(秒)		温度(℃)	時間(秒)
実施例1	90	90	K r Fエキシマレーザー (波長248nm)(※1)	90	90
実施例2	80	90	同上	100	90
実施例3	90	90	同上	100	90
実施例4	90	60	同上	110	60
実施例5	110	90	同上	110	90
実施例6	90	90	同上	90	180
実施例7	130	90	同上	130	90
実施例8	130	90	同上	145	60
実施例9	140	90	同上	140	120
実施例10	130	90	電子線 (加速電圧50keV) (※2)	140	90
実施例11	90	60	K r Fエキシマレーザー (波長248nm)(※1)	100	60
実施例12	90	60	同上	110	60
実施例13	140	60	同上	140	60
比較例1	90	90	K r Fエキシマレーザー (波長248nm)(※1)	90	90
比較例2	110	90	同上	110	90

(※1) (株) ニコン製ステッパー NSR2005EX08A を使用。

(※2) 直描用電子線描画装置を使用。

表 4 (ネガ型感放射線性樹脂組成物の評価条件)

	P B		露光用放射線	P E B	
	温度(℃)	時間(秒)		温度(℃)	時間(秒)
実施例14	90	90	K r Fエキシマレーザー (波長248nm)(※1)	110	90
実施例15	90	90	同上	110	90
実施例16	90	90	同上	110	90
実施例17	90	60	同上	110	60
実施例18	90	90	同上	110	90
比較例3	90	90	K r Fエキシマレーザー (波長248nm)(※1)	110	90
比較例4	90	90	同上	110	90

(※1) (株) ニコン製ステッパ NSR2005EX08A を使用。



表 5 (ポジ型感放射線性樹脂組成物の評価結果)

	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	パターン形状	膜面荒れ $\Delta L$ ( $\mu\text{m}$ )
実施例1	0.20	良好	良好
実施例2	0.22	良好	良好
実施例3	0.22	良好	良好
実施例4	0.22	良好	良好
実施例5	0.20	良好	良好
実施例6	0.22	良好	良好
実施例7	0.22	良好	良好
実施例8	0.22	良好	良好
実施例9	0.20	良好	良好
実施例10	0.23	良好	良好
実施例11	0.20	良好	良好
実施例12	0.20	良好	良好
実施例13	0.20	良好	良好
比較例1	0.22	不良 $Lb/La < 0.85$	不良 $\Delta L=0.023$
比較例2	0.24	良好	不良 $\Delta L=0.035$

【0107】

\* \* 【表6】

表 6 (ネガ型感放射線性樹脂組成物の評価結果)

	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	パターン形状	膜面荒れ $\Delta L$ ( $\mu\text{m}$ )
実施例14	0.20	良好	良好
実施例15	0.22	良好	良好
実施例16	0.20	良好	良好
実施例17	0.22	良好	良好
実施例18	0.20	良好	良好
比較例3	0.24	不良 $Lb/La > 1.1$	不良 $\Delta L=0.019$
比較例4	0.24	良好	不良 $\Delta L=0.033$

【0108】

【発明の効果】本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物は、解像度およびパターン形状が優れるとともに、特に「ナノエッジラフネス」あるいは「膜面荒れ」を生じることがない。しかも、本発明の感放射線性樹脂組成物は、遠紫外線、X線、荷電粒子線の如き各種放射線に有効に感応することができる。したがって、本発明のポジ型感放射線性樹脂＊

＊組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物は、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用の化学増幅型ポジ型レジストとして極めて好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】膜面荒れの評価方法を説明するレジストパターンの側断面図である。

【図1】

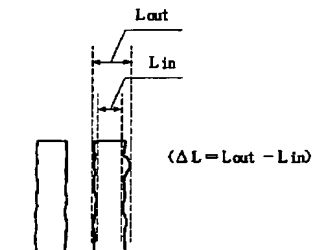


図 1

---

フロントページの続き

(72)発明者 岩永 伸一郎  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内